

TNO-rapport  
PML 1997-A95

## Stabiliteitsonderzoek aan kruiden uit terug- gekeerde munitieartikelen uit Cambodja

TNO Prins Maurits Laboratorium

Lange Kleiweg 137  
Postbus 45  
2280 AA Rijswijk

Telefoon 015 284 28 42  
Fax 015 284 39 58

Datum  
februari 1998

Auteur(s)  
Dr. B.J. van der Meer  
Ing. W.P.C. de Klerk

Rubricering  
Vastgesteld door : Maj. J. Evertse  
Vastgesteld d.d. : 21 januari 1998  
(De rubricering wijzigt niet)

Titel : Ongerubriceerd  
Managementuittreksel : Ongerubriceerd  
Samenvatting : Ongerubriceerd  
Rapporttekst : Ongerubriceerd  
Bijlage A : Ongerubriceerd

Alle rechten voorbehouden.  
Niets uit deze uitgave mag worden  
vermenigvuldigd en/of openbaar  
gemaakt door middel van druk, foto-  
kopie, microfilm of op welke andere  
wijze dan ook, zonder voorafgaande  
toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd  
uitgebracht, wordt voor de rechten en  
verplichtingen van opdrachtgever en  
opdrachtnemer verwezen naar de  
Algemene Voorwaarden voor Onder-  
zoeksopdrachten aan TNO, dan wel  
de betreffende terzake tussen de  
partijen gesloten overeenkomst.  
Het ter inzage geven van het  
TNO-rapport aan direct belang-  
hebbenden is toegestaan.

Exemplaar nr. : 14  
Oplage : 25  
Aantal pagina's : 33 (incl. bijlage,  
excl. RDP & distributielijst)  
Aantal bijlagen : 1

© 1998 TNO

### DTIC QUALITY INSPECTED 1

TNO Prins Maurits Laboratorium is onderdeel  
van de hoofdgroep TNO Defensieonderzoek  
waartoe verder behoren:

TNO Fysisch en Elektronisch Laboratorium  
TNO Technische Menskunde



19980706 114

DISTRIBUTION STATEMENT A  
Approved for public release;  
Distribution Unlimited

Nederlandse Organisatie voor toegepast-  
natuurwetenschappelijk onderzoek TNO

## Managementuittreksel

Titel : Stabiliteitsonderzoek aan kruiten uit teruggekeerde munitieartikelen uit Cambodja  
Auteur(s) : Dr. B.J. van der Meer en Ing. W.P.C. de Klerk  
Datum : februari 1998  
Opdrachtnr. : A96KL446  
Rapportnr. : PML 1997-A95

Het doel van het onderzoek was na te gaan in hoeverre verschillende, reële omgevingscondities invloed hebben op de veroudering van kruiten. Daartoe zijn kruiten onderzocht die gedurende 15 maanden (van mei 1992 tot oktober 1993) in Cambodja zijn geweest. Nagegaan is of deze kruiten meer verouderd zijn dan de kruiten die in het TNO Prins Maurits Laboratorium (TNO-PML) magazijn opgeslagen gelegen hebben.

Om een beeld te krijgen van de invloed op de kruiten van de omgevings- of gebruikscondities in Cambodja is een aantal parameters bepaald zoals de calorische waarde, het watergehalte, het stabilisatorgehalte en de warmteproductie (waaruit eveneens de veilige diameter wordt berekend). Hierbij is voornamelijk gekeken naar de opslagveiligheid en minder naar de prestaties van het kruit.

De leeftijd van de kruiten was relatief jong. Het oudste kruit was op het moment van onderzoek slechts 18 jaar oud en dat is jong voor een kruit.

Uit dit onderzoek blijkt dat de verschillen in de gevonden parameterwaarden tussen de Cambodja-kruiten en de referentiekruiten uit het TNO-PML gering zijn. Soms verkeerden de Cambodja-kruiten zelfs in een betere conditie dan de referentiekruiten.

Hierbij dient aangetekend te worden dat er geen monsters uit de munitieartikelen zijn getrokken voordat deze naar Cambodja vertrokken. Het verschil tussen de militaire opslag- en de TNO-PML opslagcondities, gekenmerkt door een relatief hoge, met de omgevingstemperatuur meelopende, opslagtemperatuur en hoge relatieve vochtigheid, kunnen het testresultaat beïnvloeden. Aan de andere kant varieerde de leeftijd van de munitieartikelen van 7 jaar tot 18 jaar. Er is geen correlatie geconstateerd tussen deze leeftijd en de conditie van het kruit.

Ondanks de jonge leeftijd van de kruiten blijken sommige kruiten duidelijk verouderd te zijn. Hoewel dit niet hoeft te betekenen dat het kruit snel thermisch instabiel zal worden (de andere testresultaten wijzen daar niet op) kan het, indien kosten effectief, aanbevelenswaardig zijn van deze kruiten een resterende levensduur te bepalen.

De conclusie van het onderzoek is dat de omgevingscondities in Cambodja, zoals ondervonden door de onderzocht-kruiten, geen snellere veroudering ten opzichte van de opslag in het TNO-PML magazijn teweeg hebben gebracht.

Een aantal kruiden zal in de standaard KL-kruitsurveillance extra aandacht krijgen.

## Samenvatting

Omgevingsinvloeden zoals verhoogde temperatuur en relatieve vochtigheid kunnen hun weerslag hebben op de kwaliteit van het kruit als gevolg van een versnelde veroudering. Om dit na te gaan aan de hand van een praktijkgeval is kruit, dat van mei 1992 tot oktober 1993 (15 maanden totaal) in Cambodja is geweest, onderzocht op een aantal eigenschappen en vergeleken met identieke referentiekruiten uit het TNO-PML magazijn.

Zo is de calorische waarde, het watergehalte, het stabilisatorgehalte en de warmteproductie (waaruit eveneens de veilige diameter wordt berekend) bepaald.

Uit dit onderzoek blijkt dat er slechts een gering verschil in conditie tussen beide kruiten bestaat. Het verschil is enigszins in het voordeel (minder achteruitgang) van de zogenaamd 'Cambodja-kruiten'.

## Inhoud

|  |    |
|--|----|
| Managementuittreksel .....               | 2  |
| Samenvatting .....                       | 4  |
| 1      Inleiding .....                   | 6  |
| 2      Doelstelling .....                | 7  |
| 2.1      Opzet van het onderzoek .....   | 7  |
| 2.2      Monsterbeschrijving .....       | 7  |
| 3      Testinformatie .....              | 10 |
| 3.1      Calorische waardebepaling ..... | 10 |
| 3.2      Watergehaltebepaling .....      | 10 |
| 3.3      Isotherme bewaarpoef .....      | 10 |
| 3.4      Stabilisatorgehalte .....       | 12 |
| 4      Resultaten .....                  | 14 |
| 4.1      Calorische waarde .....         | 14 |
| 4.2      Watergehalte .....              | 14 |
| 4.3      Stabilisatorgehalte .....       | 15 |
| 4.4      Isotherme Bewaarproef .....     | 17 |
| 5      Discussie .....                   | 19 |
| 6      Conclusies .....                  | 25 |
| 7      Ondertekening .....               | 26 |
| Bijlage:                                 |    |
| A      Figuren                           |    |

## 1 Inleiding

In de opdracht 'Stabiliteit kruiten' (A96KL446) is werkpakket 1 gericht op het uitvoeren van onderzoek naar de omgevingsinvloeden (in het bijzonder de invloed van verhoogde temperatuur en vochtigheid) op de kruitstabiliteit. Kort na de start van dit project deed zich de mogelijkheid voor kruiten te onderzoeken uit munitie-artikelen die gedurende 15 maanden opgeslagen hebben gelegen in Cambodja ten behoeve van een VN-vredesoperatie.

Aangezien de omstandigheden in Cambodja precies die zijn waarvoor bovengenoemd project onder andere is geformuleerd, is van een aantal munitieartikelen de kruiten onderzocht op hun veroudering en vergeleken met dezelfde kruiten die altijd opgeslagen hebben gelegen in het kruitmagazijn van TNO Prins Maurits Laboratorium (TNO-PML) te Rijswijk. Hierdoor was het mogelijk de invloed op de kruiten uit gebruikte munitieartikelen te correleren met de identieke kruiten die onder de standaard KL-surveillance condities vallen.

Er is voor de volgende testen gekozen: de calorische waarde: het watergehalte; het stabilisatorgehalte en de warmteproductie (waaruit eveneens de veilige diameter wordt berekend).

Deze testen geven een goed inzicht in de conditie van het kruit. Het stabilisatorgehalte en de warmteontwikkeling zijn de standaardonderzoeken die ook internationaal worden uitgevoerd om de conditie van het kruit, wat betreft de veiligheid bij opslag, vast te stellen.

De calorische waardebepaling, zoals thans uitgevoerd, is betrekkelijk weinig zinvol gebleken. Echter, een kleine aanpassing aan de uitvoering kan inzicht verschaffen in de afname van de prestaties van het kruit. Deze aangepaste test is in dit onderzoek niet uitgevoerd maar wordt in de discussie wel genoemd.

In hoofdstuk 2 wordt de monsterbeschrijving gegeven. In hoofdstuk 3 wordt algemene en specifieke informatie gegeven omtrent de testuitvoering. In hoofdstuk 4 worden de resultaten gegeven en besproken, waarna in hoofdstuk 5 de discussie volgt. Tenslotte staat in hoofdstuk 6 de conclusie van het onderzoek.

## 2 Doelstelling

Het doel van het onderzoek was na te gaan of de kruiden, die gedurende 15 maanden in Cambodja zijn geweest, meer verouderd waren dan de kruiden die in het TNO-PML magazijn opgeslagen gelegen hebben.

### 2.1 Opzet van het onderzoek

Om een beeld te krijgen van de invloed van de omgevings- of gebruikscondities in Cambodja op de kruiden zijn de volgende bepalingen uitgevoerd:

- de calorische waarde;
- het watergehalte;
- stabilisatorgehalte;
- de warmteproductie (waaruit eveneens de veilige diameter wordt berekend).

### 2.2 Monsterbeschrijving

Van de onderzochte kruiden die in het TNO-PML magazijn opgeslagen hebben gelegen, vanaf nu referentiekruiten genoemd, zijn uit de TNO-PML kruidatabank de volgende chemische en fysische gegevens bekend, weergegeven in respectievelijk tabel 1 en tabel 2.

Tabel 1: Chemische samenstelling van de onderzochte referentiekruiten.

| KB/PH | Percentage nitrocell. | Percentage nitroglyc. | Percentage diphen. am | Percentage stikstof | Percentage overige stoffen                                  |
|-------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|---|
| 6238  | 94,35                 | 0,00                  | 0,90                  | 13,20               | 1,40% methylcentraliet<br>1,65% dibutylftalaat, 0,95% vocht |
| 6510  | ---                   | ---                   | ---                   | ---                 | ---   |
| 6843  | 92,80                 | 0,00                  | 1,10                  | ---                 | 0,60% ethylcentraliet<br>3,40% dibutylftalaat, 1,20% vocht  |
| 6971  | 80,40                 | 10,49                 | 1,01                  | 13,13               | 5,79% dibutylftalaat<br>0,87% vocht                         |
| 6996  | 96,48                 | 0,00                  | 1,04                  | ---                 | 0,10% p-nitroso-diphenylamine<br>1,14% vocht                |
| 7091  | 80,60                 | 10,50                 | 0,94                  | 13,15               | 5,79% dibutylftalaat, vocht onbekend                        |
| 7103  | 80,84                 | 10,22                 | 0,97                  | 13,20               | 4,87% dibutylftalaat<br>0,80% vocht                         |

---- niet bekend.

Tabel 2: Fysische gegevens van de onderzochte referentiekruiten.

| KB/PH | Calorische waarde<br>[kJ/kg] | Calorische waarde PDS<br>[kJ/kg] | Schijnbaar soort.<br>gewicht<br>[kg/m <sup>3</sup> ] | Schijnbaar soort.<br>gewicht PDS<br>[kg/m <sup>3</sup> ] |
|-------|------------------------------|----------------------------------|--|--|
| 6238  | 3839                         | 3727                             | 955  | 975  |
| 6510  | 3607                         | ---                              | 970  | ---  |
| 6843  | 3496                         | 3471                             | 962  | 968  |
| 6971  | 3693                         | ---                              | 991  | 991  |
| 6996  | 4176                         | 4187                             | 726  | 725  |
| 7091  | 3690                         | ---                              | 994  | 970  |
| 7103  | 3741                         | 3705                             | 960  | 960  |

PDS = Propellant Description Sheet.

---- niet bekend op PDS.

De kruiten KBPH 6238, 6843 en 6996 zijn single-base (SB) kruiten. KBPH 6971, 7091 en 7103 zijn double base (DB) kruiten. De samenstelling van KBPH 6510 is onbekend.

De condities die tijdens transport en opslag in Cambodja zijn opgetreden, zijn niet geregistreerd. Ook is niet bekend of het kruit uit munitieartikelen komt dat in Cambodja gebruikt is, bijvoorbeeld bij patrouille, dan wel steeds opgeslagen heeft gelegen. Hierdoor is niet precies bekend aan welke temperaturen, vochtigheden en eventuele andere belastingen de munitieartikelen zijn blootgesteld. De klimatologische STANAG 2895 deelt Cambodja in de A2 en C0 klimatologische categorieën, met een hoogste, ooit betrouwbaar geregistreerde, temperatuur van +53 °C, en laagste temperatuur van -24 °C.

Hetzelfde kan eigenlijk gezegd worden voor de referentiekruiten. De temperatuur en vochtigheid van het TNO-PML opslagmagazijn wordt pas sinds 1994 geregistreerd. Uit die gegevens blijkt dat de gemiddelde temperatuur over dat jaar rond de 15 °C lag en varieerde van 28 °C tot circa 0 °C. De relatieve vochtigheid lag tussen de 60% en 80%.

In tabel 3 zijn leeftijd, codering en verblijfstijd in Cambodja van het zevental onderzochte kruiten weergegeven. De eerste kolom geeft het KBPH-nummer van het referentiekruit aan dat in opslag heeft gelegen in het TNO-PML magazijn, de tweede kolom het KBPH-nummer van het uit Cambodja teruggekomen kruit. In kolom 3 is aangegeven wat de afleverdatum van het referentiekruit aan TNO-PML is geweest. De afleverdatum is niet altijd gelijk aan de productiedatum, maar is daaraan meestal wel nagenoeg gelijk. In kolom 6 is de fractie van de leeftijd aangegeven dat het kruit in Cambodja is geweest. In het algemeen is die fractie beperkt tot minder dan 1/5 deel van de kruitleeftijd, hetgeen mede een gevolg is van het beleid van de DMKL de 'beste', meestal jonge, munitie mee te sturen naar buitenlandse missies.



*Tabel 3: Productie- en opslaggegevens van de onderzochte kruiten.*

| KB/PH<br>nummer<br>TNO-PML | KB/PH<br>nummer<br>Cambodja | mnd/jr<br>afgifte bij<br>TNO | Nov-<br>code | Lotnummer | Fractie van<br>tijd in<br>Cambodja | Benaming                           |
|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|--------------|-----------|------------------------------------|------------------------------------|
| 6238                       | 7219                        | 10/1978                      | 0801         | EMZ 79-11 | 7%                                 | CTG.50 inch Ball LKD, W/TR         |
| 6510                       | 7220                        | ??/1982*                     | 0312         | MEN 80-8  | 9%                                 | CTG 7,62 mm NATO Ball              |
| 6843                       | 7221                        | 07/1986                      | 0821         | DAG 86-2  | 12%                                | CTG.50 inch Med RNG Ball LKD, W/TR |
| 6971                       | 7222                        | 06/1988                      | 0482         | MEN 88-57 | 15%                                | CTG 7,62 mm NATO Ball              |
| 6996                       | 7223                        | 05/1989                      | 0661         | DAG 89-11 | 17%                                | CTG 9 mm NATO Ball                 |
| 7091                       | 7224                        | 12/1989                      | 0312         | DAG 90-3  | 18%                                | CTG 7,62 mm NATO Ball              |
| 7103                       | 7225                        | 03/1989                      | 0472         | IMI 91-4  | 16%                                | CTG 7,62 mm NATO Ball LKD, W/TR    |

\* geen PDS (Propellant Data Sheet) aanwezig.

De onderzochte kruiten hebben na het transport vanuit Cambodja circa 2 jaar opgeslagen gelegen bij DMKL/AB alvorens monsters zijn getrokken voor dit onderzoek. De kruitmonsters zijn eveneens verzorgd door DMKL AB/Hembrug en met het munitieverstrekkingsformulier A96/076 aan het TNO-PML afgeleverd op 21 maart 1996.

### **3 Testinformatie**

#### **3.1 Calorische waardebepaling**

De calorische waarde van het kruit wordt bepaald door de warmte te meten die vrijkomt bij de explosieve verbranding van kruit in een gesloten bombe. Er kunnen verschillende methoden gebruikt worden afhankelijk van welke praktijkomstandigheid men wil benaderen. Bij de toegepaste methode is gewerkt in een atmosfeer van 1 bar lucht. Er wordt 2,5 gram kruit gebruikt, overeenkomend met een ladingdichtheid van 0,01 gram/ml. Voor de ontsteking wordt gebruikgemaakt van een gloeidraad met een stukje ontsteekkruit. Bij de berekening van de calorische waarde wordt gecorrigeerd voor de energie die deze draad en het ontsteekkruit oplevert.

De meetfout en de fout in de reproduceerbaarheid bedragen samen 5%.

#### **3.2 Watergehaltebepaling**

Van ieder kruit werd 2 gram in tweevoud afgewogen in een extractieflesje. Aan ieder flesje werd 20 ml droge methanol toegevoegd waarna de flesjes werden afgesloten met een stop voorzien van een septum. Aan een aantal flesjes werd alleen methanol toegevoegd (blanco). Alle flesjes werden 16 uur geschud op een schudmachine (150 omwentelingen/minuut). Enkele kruiden waren daarbij nogal volumineus geworden. Deze werden vervolgens heftig geschud waardoor de opgezwollen kruitkorrels los van elkaar kwamen, waarna nog 2 uur in de schudmachine werd geschud.

Het volumineus worden van de kruitkorrels wordt veroorzaakt door een reactie van het oplosmiddel, methanol, met het in het kruit aanwezige nitrocellulose. De mate van volumineus worden van de korrels is afhankelijk van de samenstelling van het kruit.

Van het extract werd circa 0,25 ml met behulp van een injectiespuit via het septum bemonsterd en in de Karl-Fischer-coulometer gebracht. Het watergehalte wordt dan titrimetrisch bepaald en kan direct op het display worden afgelezen. Dit gebeurde in het algemeen in drievoud.

Bij de berekening van het watergehalte in het kruit werd gecorrigeerd voor het watergehalte in de methanol-blanco's.

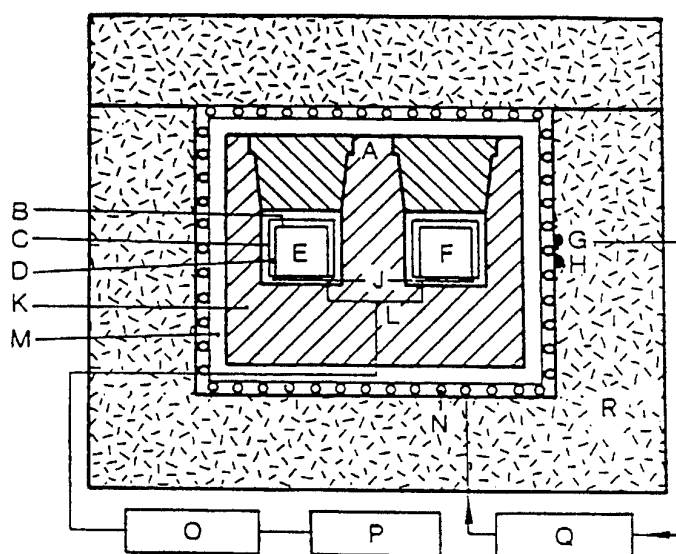
#### **3.3 Isotherme bewaarproef**

Met de Isotherme Bewaarproef (IBP) of warmteontwikkelingsproef (WOM), die is weergegeven in figuur 1, wordt de warmteontwikkeling van een stof bij constante

temperatuur kwantitatief bepaald als functie van de tijd. Hiertoe wordt circa 5 gram kruit (1) in een gasdicht stalen monstervat (2) met een volume van 70 cm<sup>3</sup> beproefd. Het monstervat wordt gesloten bij kamertemperatuur onder atmosferische omstandigheden en geplaatst in een monstervathouder (3). Deze houder is geplaatst op een peltierelement dat functioneert als warmtestroommeter (5). Met uitzondering van relatief geringe warmteverliezen via de zijkant en de bovenkant van het vat, zal de geproduceerde warmte door het peltierelement naar het aluminium blok (7) worden afgevoerd.

De warmtestroom van boven- naar onderzijde van het peltierelement wordt door het element omgezet in een elektrische spanning. Het verband tussen deze spanning en de warmteproductie van het monster wordt bepaald door middel van een ijking. Hiertoe wordt met een nauwkeurige warmtebron een bekende warmtestroom gegenereerd in het monstervat.

De IBP is voorzien van een elektrische verwarming (10) en een nauwkeurige temperatuurregeling. Mede door het gebruik van een tweede peltierelement als referentie-element wordt een hoge meetgevoeligheid van het instrument verkregen.



1. monster, 2. monstervat, 3. houder monstervat, 4. luchtspleet, 5. Peltierelement, 6. differentiële meetpunt, 7. aluminium binnenblok, 8. referentievat, 9. isolatie, 10. verwarmingsmantel, 11. isolatie, 12. versterker, 13. schrijver.

Figuur 1: Schema isotherme bewaarproef (710825).

Bij het onderzoek aan kruit wordt gedurende 7 dagen de warmteproductie van het kruit gemeten bij een temperatuur van 358 K (85 °C). Met behulp van de gemeten warmteproductiecurve kan een veilige diameter  $D_{344}$  worden berekend, evenals de afname van de calorische waarde,  $\Delta Q_T$ , bij een opslagtemperatuur,  $T$ .

De veilige diameter,  $D_{344}$ , geeft de maximaal toelaatbare diameter aan van een cilindrische kruitpatroon. In de afleiding van de formule voor de berekening van  $D_{344}$  wordt rekening gehouden met een beoordelingsperiode van 8 jaar, waarbij aangenomen is dat kruit in deze periode onder voor Nederland gebruikelijke omstandigheden bewaard wordt (opslagtemperatuur maximaal 30 °C)<sup>1</sup>.

Bij deze omstandigheden wordt rekening gehouden met incidentele verhogingen van de omgevingstemperatuur tot maximaal 344 K. Als de patroondiameter groter is dan de veilige diameter kan spontane ontbranding van het kruit niet worden uitgesloten.

De ballistische houdbaarheid wordt beoordeeld aan de hand van de afname in calorische waarde na anderhalve dag versneld verouderen bij 358 K (85 °C). Deze veroudering komt overeen met circa zeven jaar opslag bij een temperatuur van 293 K (20 °C). Voor de beoordeling van kruiden die in warmere gebieden zijn opgeslagen wordt de afname in calorische waarde bepaald na zes dagen versneld verouderen bij 358 K. Deze versnelde veroudering komt eveneens overeen met een opslag van zeven jaar, maar nu bij 303 K (30 °C).

Bij de berekening van de veilige diameter en de afname van de calorische waarde wordt gebruikgemaakt van de activeringsenergie van het degradatieproces. In het verleden zijn de activeringsenergieën voor een aantal kruiden bepaald. De waarde van deze energie is voor de verschillende kruiden vrij constant, ongeveer 100 - 140 kJ/mol. In de berekeningen wordt gebruikgemaakt van een kleine, veilige waarde: 100 kJ/mol.

### 3.4 Stabilisatorgehalte

Met behulp van de techniek van HPLC is het mogelijk de verschillende componenten en hun reactieproducten in kruit te bepalen. De monsters worden opgelost in acetonitril waarna het nitrocellulose wordt neergeslagen met een calciumchloride-oplossing in water. Het filtraat wordt vervolgens geïnjecteerd op de Polygosil 100 C 18 en geëluëerd met een eluens dat samengesteld is uit de volgende oplosmiddelen: methanol, acetonitril en water.

---

<sup>1</sup> Geel, J.L.C. van; Verhoeff, J.,  
4th Symposium on Chemical Problems connected with the Stability of Explosives, 31 mei - 2 juni 1976.

De analysecondities waren als volgt:

Pomp : Waters

Eluens: 5:4:1

CH<sub>3</sub>CN : MQ:MeOH (v/v/v)

Flow: 1,5 ml/min.

Kolom : stationaire fase Polygosil 100 C18

Deeltjesdiameter 5 µm

Injector : Waters, type 717

Injectievolume: 5 µl

Analysetijd: 65 min.

Detector 1: Waters

Principe: UV

Golflengte: 210 nm

Alle monsters werden in duplo opgewerkt en in duplo geïnjecteerd waarna de componenten met behulp van een ijklijn berekend werden. De weergegeven waarden in de tabellen zijn de gemiddelden van vier metingen.

## 4 Resultaten

### 4.1 Calorische waarde

De calorische waardebepalingen zijn in duplo uitgevoerd, aangegeven met bepaling 1 en 2, en de resultaten zijn weergegeven in tabel 4.

Tabel 4: Calorische waarde van de onderzochte kruiden.

| KB/PH nr. | Referentiekruut       |                       |                      | KB/PH nr. | Cambodja-kruut        |                       |                      |
|-----------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
|           | Bepaling 1<br>[kJ/kg] | Bepaling 2<br>[kJ/kg] | Gemiddeld<br>[kJ/kg] |           | Bepaling 1<br>[kJ/kg] | Bepaling 2<br>[kJ/kg] | Gemiddeld<br>[kJ/kg] |
| 6238      | 3846                  | 3852                  | 3849                 | 7219      | 3864                  | 3858                  | 3861                 |
| 6510      | 3717                  | 3733                  | 3725                 | 7220      | 3738                  | 3748                  | 3743                 |
| 6843      | 3693                  | 3691                  | 3692                 | 7221      | 3695                  | 3701                  | 3698                 |
| 6971      | 3832                  | 3850                  | 3841                 | 7222      | 3833                  | 3847                  | 3840                 |
| 6996      | 4283                  | 4272                  | 4278                 | 7223      | 4281                  | 4285                  | 4283                 |
| 7091      | 3861                  | 3860                  | 3861                 | 7224      | 3843                  | 3846                  | 3845                 |
| 7103      | 3885                  | 3862                  | 3874                 | 7225      | 3893                  | 3898                  | 3896                 |

We zien uit deze tabel dat de calorische waarde van de referentiekruiten dezelfde zijn als die van de Cambodja-kruiten. Vergelijken we deze waarde met de PDS-waarden die bepaald zijn in dit onderzoek, zoals weergegeven in tabel 2, dan blijkt dat deze, binnen de meetnauwkeurigheid van 5%, na productie nauwelijks achteruit is gegaan.

### 4.2 Watergehalte

De resultaten van de watergehaltebepaling zijn weergegeven in tabel 5. en geven een indruk van de reproduceerbaarheid van de bepaling. De kruiden die opzwelden en een visceuzer extract gaven, blijken een hoger watergehalte te bezitten.

Wat opvalt is dat, op één kruut na namelijk KBPH 7091, de kruiden uit Cambodja een lager watergehalte hebben dan de referentiekruiten. Die lagere waarde komt overeen met de waarden die op de PDS is aangegeven, welke overeenkomt met het watergehalte na productie. Blijkbaar is de atmosfeer in het opslagmagazijn van TNO-PML redelijk vochtig, hetgeen niet verbaast aangezien het om een niet-geconditioneerde opslag gaat.

Tabel 5: Watergehalte van de onderzochte kruiden.

| KB/PH | Referentiekruut<br>[gew-%]       | Gemiddeld<br>[gew-%] | KB/PH | Cambodja-kruut<br>[gew-%]        | Gemiddeld<br>[gew-%] |
|-------|----------------------------------|----------------------|-------|----------------------------------|----------------------|
| 6238  | 1,19-1,04-0,97<br>0,93-0,94-0,94 | 1,00                 | 7219  | 1,00-0,96<br>0,86-0,89-0,86      | 0,91                 |
| 6510  | 1,56-1,36-1,26<br>1,37-1,32-1,25 | 1,35                 | 7220  | 1,22-1,20-1,09<br>1,34-1,33-1,16 | 1,22                 |
| 6843  | 1,87-1,56-1,67<br>1,32-1,35-1,30 | 1,51                 | 7221  | 1,30-1,28-1,19<br>1,34-1,28-1,26 | 1,28                 |
| 6971  | 0,60-0,62-0,58<br>0,60-0,60-0,64 | 0,61                 | 7222  | 0,57-0,59-0,58<br>0,59-0,58      | 0,58                 |
| 6996  | 1,17-1,14-1,08<br>1,31-1,27-1,11 | 1,18                 | 7223  | 1,14-1,23-1,11<br>1,19-1,13-1,09 | 1,15                 |
| 7091  | 0,50-0,51-0,51<br>0,53-0,52      | 0,51                 | 7224  | 0,58-0,58<br>0,54-0,56-0,57      | 0,57                 |
| 7103  | 0,83-0,83-0,83<br>0,83-0,83-0,82 | 0,83                 | 7225  | 0,80-0,80<br>0,82-0,84-0,80      | 0,81                 |

### 4.3 Stabilisatorgehalte

De bepaalde stabilisatorgehalten zijn weergegeven in tabel 6 tot en met tabel 12. Vergelijken we de waarden die op de PDSn voorkomen met de hier bepaalde waarden, dan blijkt dat de kruiden zijn verouderd. Deze veroudering komt voornamelijk tot uiting in de achteruitgang van het diphenylamine (DPA)gehalte, de primaire stabilisator. Het methyl- of ethylcentraliet is nagenoeg stabiel gebleven. Het is bekend dat ethylcentraliet pas wordt aangesproken nadat het DPA en zijn derivaten grotendeels zijn verbruikt.

Vergelijken we de Cambodja-kruiden met de referentiekruiten dan is opmerkelijk dat het stabilisatorgehalte van de Cambodja-kruiden nagenoeg gelijk en soms zelfs hoger is dan de kruiden die zijn achtergebleven in Nederland. Een uitzondering is het KBPH 7225-kruut.

Een hoger stabilisatorgehalte is, bijvoorbeeld, waargenomen voor KBPH 7219 ten opzichte van KBPH 6238. Het methylcentralietgehalte is hoger in het kruut dat uit Cambodja is teruggekeerd, maar het geldt ook enigszins voor DPA en NDPA. Een ander voorbeeld is KBPH 7220 ten opzichte van KBPH 6510, waarbij het eerste kruut een duidelijk hoger DPA-gehalte heeft.

Dit is opmerkelijk omdat verwacht werd dat de hogere temperatuur in Cambodja het kruut sneller doet verouderen, hetgeen tot uiting komt in een lager stabilisatorgehalte. Blijkbaar is de opslag in Cambodja dusdanig geweest dat hoge temperaturen nauwelijks zijn voorgekomen.

Tabel 6: Stabilisatorgehalte van KB/PH 6238 (referentiekruit) en KB/PH 7219 (Cambodja-kruit).

|                         | Volgens PDS<br>[%] | Referentie kruit<br>[%] | Cambodja-kruit<br>[%] |
|-------------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------|
| Methylcentraliet II     | 1,40               | 0,98                    | 1,20                  |
| Diphenylamine           | 0,90               | 0,41                    | 0,46                  |
| N-nitroso-diphenylamine | -----              | 0,45                    | 0,53                  |
| 2-nitro-diphenylamine   | -----              | 0,03                    | 0,03                  |
| 4-nitro-diphenylamine   | -----              | 0,03                    | 0,04                  |

----- niet bekend.

Tabel 7: Stabilisatorgehalte van KB/PH 6510 (referentiekruit) en KB/PH 7220 (Cambodja-kruit).

|                         | Volgens PDS<br>[%] | Referentiekruit<br>[%] | Cambodja-kruit<br>[%] |
|-------------------------|--------------------|------------------------|-----------------------|
| Ethylcentraliet         | -----              | 3,90                   | 3,82                  |
| Diphenylamine           | -----              | 0,06                   | 0,42                  |
| N-nitroso-diphenylamine | -----              | 0,29                   | 0,29                  |
| 2-nitro-diphenylamine   | -----              | 0,12                   | 0,06                  |
| 4-nitro-diphenylamine   | -----              | 0,13                   | 0,08                  |

----- niet bekend.

Tabel 8: Stabilisatorgehalte van KB/PH 6843 (referentiekruit) en KB/PH 7221 (Cambodja-kruit).

|                         | Volgens PDS<br>[%] | Referentiekruit<br>[%] | Cambodja kruit<br>[%] |
|-------------------------|--------------------|------------------------|-----------------------|
| Ethylcentraliet         | 0,60               | 0,52                   | 0,54                  |
| Diphenylamine           | 1,10               | 0,70                   | 0,73                  |
| N-nitroso-diphenylamine | -----              | 0,26                   | 0,28                  |
| 2-nitro-diphenylamine   | -----              | 0,03                   | 0,03                  |
| 4-nitro-diphenylamine   | -----              | 0,03                   | 0,05                  |

----- niet bekend.

Tabel 9: Stabilisatorgehalte van KB/PH 6971 (referentiekruit) en KB/PH 7222 (Cambodja-kruit).

|                         | Volgens PDS<br>[%] | Referentiekruit<br>[%] | Cambodja-kruit<br>[%] |
|-------------------------|--------------------|------------------------|-----------------------|
| Diphenylamine           | 1,01               | 0,38                   | 0,35                  |
| N-nitroso-diphenylamine | -----              | 0,42                   | 0,42                  |
| 4-nitro-diphenylamine   | -----              | 0,02                   | 0,02                  |

----- niet bekend.



*Tabel 10: Stabilisatorgehalte van KB/PH 6996 (referentiekruit) en KB/PH 7223 (Cambodja-kruit).*

|                         | Volgens PDS<br>[%] | Referentiekruit<br>[%] | Cambodja-kruit<br>[%] |
|-------------------------|--------------------|------------------------|-----------------------|
| Diphenylamine           | 1,04               | 0,76                   | 0,81                  |
| N-nitroso-diphenylamine | 0,04               | 0,10                   | 0,12                  |
| 2-nitro-diphenylamine   | -----              | 0,02                   | 0,02                  |
| 4-nitro-diphenylamine   | -----              | 0,02                   | 0,05                  |

----- niet bekend.

*Tabel 11: Stabilisatorgehalte van KB/PH 7091 (referentiekruit) en KB/PH 7224 (Cambodja-kruit).*

|                         | Volgens PDS<br>[%] | Referentiekruit<br>[%] | Cambodja-kruit<br>[%] |
|-------------------------|--------------------|------------------------|-----------------------|
| Diphenylamine           | 0,94               | 0,36                   | 0,36                  |
| N-nitroso-diphenylamine | -----              | 0,36                   | 0,39                  |
| 2-nitro-diphenylamine   | -----              | 0,03                   | 0,02                  |
| 4-nitro-diphenylamine   | -----              | 0,02                   | 0,02                  |

----- niet bekend.

*Tabel 12: Stabilisatorgehalte van KB/PH 7103 (referentiekruit) en KB/PH 7225 (Cambodja-kruit).*

|                         | Volgens PDS<br>[%] | Referentiekruit<br>[%] | Cambodja-kruit<br>[%] |
|-------------------------|--------------------|------------------------|-----------------------|
| Diphenylamine           | 0,97               | 0,68                   | 0,59                  |
| N-nitroso-diphenylamine | -----              | 0,38                   | 0,36                  |
| 4-nitro-diphenylamine   | -----              | 0,03                   | 0,02                  |

----- niet bekend.

#### 4.4 Isotherme Bewaarproef

De isotherme bewaarproef is de standaardproef waarmee in Nederland de veilige opslag voor maximaal 8 jaar wordt bepaald. De warmteontwikkeling is echter geen maat voor veroudering. Oudere kruiden kunnen een lagere warmteproductie te zien geven, terwijl de verwachting is dat door het verbruiken van stabilisator de warmteproductie hoger wordt. Dit effect treedt wel op, echter zeer laat in de degradatie van het kruit als de thermische stabiliteit van het kruit bijna teneinde is. Wel kunnen veranderingen in de vorm van de warmteontwikkelingscurve indicaties geven van veroudering. Dit is het gevolg van het feit dat de warmte-ontwikkeling, gedurende de stabiele periode van het kruit, niet constant is. Indien nu het kruit meer verouderd is, zal de warmte-ontwikkelingscurve een ander verloop hebben.

De warmteontwikkeling die gedurende een week bij 85 °C zijn opgenomen is grafisch weergegeven in bijlage A, maar de belangrijkste waarden die zijn afgeleid uit die curven staan in tabel 13.

Tabel 13: Maximale warmteproductie, veilige diameter en afname calorische waarde zoals bepaald uit de warmteontwikkeling bij 85 °C.

| KB/PH nr. | Referentiekruiten     |                  |                         |                         | KB/PH nr. | Cambodja-kruiten      |                  |                         |                         |
|-----------|-----------------------|------------------|-------------------------|-------------------------|-----------|-----------------------|------------------|-------------------------|-------------------------|
|           | $Q_{\max}$<br>[mW/kg] | $D_{344}$<br>[m] | $\Delta Q_{293}$<br>[%] | $\Delta Q_{303}$<br>[%] |           | $Q_{\max}$<br>[mW/kg] | $D_{344}$<br>[m] | $\Delta Q_{293}$<br>[%] | $\Delta Q_{303}$<br>[%] |
| 6238      | 66 e                  | 0,60             | 0,12                    | 0,67                    | 7219      | 75                    | 0,56             | 0,17                    | 0,79                    |
| 6510      | 240 b                 | 0,23             | 0,81                    | 2,92                    | 7220      | 173                   | 0,30             | 0,33                    | 2,15                    |
| 6843      | 207                   | 0,29             | 0,08                    | 0,87                    | 7221      | 162                   | 0,34             | 0,06                    | 0,71                    |
| 6971      | 145                   | 0,36             | 0,36                    | 1,55                    | 7222      | 149                   | 0,35             | 0,35                    | 1,52                    |
| 6996      | 39 e                  | 0,96             | 0,07                    | 0,32                    | 7223      | 53                    | 0,80             | 0,06                    | 0,34                    |
| 7091      | 142                   | 0,38             | 0,29                    | 1,44                    | 7224      | 125                   | 0,41             | 0,28                    | 1,38                    |
| 7103      | 185                   | 0,32             | 0,34                    | 2,00                    | 7225      | 181                   | 0,33             | 0,30                    | 1,90                    |

b = beginmaximum, na 20 uur.

e = eindmaximum.

In kolom twee geeft  $Q_{\max}$  de maximale warmteproductie aan. Dit getal wordt gebruikt bij het bepalen van de veilige diameter. De maximale warmteproductie treedt meestal maar een korte periode van die 8 jaar op. Indien voor die tijdsperiode de opslag warmtetechnisch veilig is, is dat eveneens het geval voor de gehele periode waarop het experiment van toepassing is.

De warmteproductie van het Cambodja-kruit lijkt wat lager dan het achtergebleven kruit. Echter, de vorm van de warmteontwikkelingscurven is van beide verzamelingen kruiten vergelijkbaar (op één kruit na, namelijk KBPH 6510 en KBPH 7220) hetgeen erop duidt dat de overeenkomstige kruiten zich in eenzelfde fase van hun bestaan vinden. Daar komt bij dat de reproduceerbaarheid van de warmteontwikkelingscurve zoals bijvoorbeeld te zien is voor KBPH 6510 en KBPH 7220 ook aanleiding geeft aan de geconstateerde verschillen weinig waarde te hechten. Het verschil in de warmteontwikkeling, zowel qua vorm als qua hoogte, is voor de genoemde kruiten KBPH 6510 en KBPH 7220 opvallend. Duplometingen reproduceerden dit verschil. Het lijkt erop dat we met twee verschillende kruiten te maken hebben. Dit kunnen wat betreft samenstelling dezelfde kruiten zijn, maar wat betreft bijvoorbeeld ouderdom 'onderscheidbare' kruiten. Echter, wat de oorzaak van het geconstateerde, opmerkelijke verschil is, is niet duidelijk geworden.

De waarden voor de veilige diameter,  $D_{344}$ , liggen in een range die kenmerkend is voor vele kruiten, hoewel de 0,23 m van KBPH 6510 wat aan de lage kant is. Ook de afname van de calorische waarde voor de komende jaren, weergegeven door  $Q_{293}$  en  $Q_{303}$ , wijkt niet af van wat voor kruiten als normaal beschouwd wordt met de aantekening dat die voor bovengenoemd kruit wat aan de hoge kant is.

## 5 Discussie

De onderzochte kruiten waren bij onderzoek tussen de zeven en achttien jaar oud. Voor een kruit is dit een nog zeer jonge leeftijd. Dat uit het onderzoek blijkt dat er *geen* aanleiding is te verwachten dat de kruiten niet meer veilig opgeslagen kunnen worden, is daarom niet geheel onverwacht. Interessanter is daarom het bekijken van de verschillen tussen de kruiten aangezien ze, ten dele, een andere levensloop hebben.

De calorische waarde is nagenoeg gelijk aan de waarde die bij inname van het kruit bepaald is en dus gedurende die zeven tot achttien jaar niet veranderd. Heel vaak wordt dit bij kruiten geconstateerd: veroudering heeft nagenoeg geen invloed op de calorische waarde.

Dit is hoofdzakelijk een gevolg van de testmethode zelf. Hierbij wordt een vast gewicht, namelijk 2,5 gram, in een calorimeter tot ontsteking gebracht. Vanwege het vaste gewicht wordt al het kruit dat ontleed is, in voornamelijk gasvormige producten, weer 'aangevuld'. Alleen indien een kruit gedeeltelijk ontleedt in vaste producten kan de calorische waarde afnemen. Immers, deze vaste ontledingsproducten hebben een lagere verbrandingswarmte. Ook kunnen oplosmiddelen uit het kruit verdampen waardoor de calorische waarde wat kan toenemen.

Het is daarom veel meer informatief dat vaste gewicht eerst te verouderen en daarna de gewichtsafname te bepalen. Die gewichtsafname is dan een maat voor de snelheid waarmee het kruit veroudert. Dit geeft naast het stabilisatorgehalte en de warmteontwikkeling extra informatie over de toestand van kruit. Immers, indien de massa van het kruit afneemt, zal de prestatie van een kruitlading eveneens afnemen met bekende gevolgen voor de schootsafstand of nauwkeurigheid. Een criterium, dat overigens ter discussie staat, is een toegestane massa-afname van 3% gedurende de levensduur van het kruit.

De resultaten van de gewichtsafname bij de verouderingsexperimenten zijn in tabel 14 weergegeven. Deze tabel is als volgt totstandgekomen. Na ieder WOM-experiment is, vóór dat het meetvaatje geopend werd, de massa van het kruit bepaald. Dat gebeurt standaard ter controle op de lektheid van het vaatje. Daarna is met een pincet tweemaal een perforatie aangebracht in het afsluitfolie waardoor de gasvormige ontledingsproducten kunnen ontsnappen. Het vaatje is daarna circa 24 uur blijven staan en vervolgens werd de massa weer bepaald. Bij het beoordelen van de gewichtsveranderingen dient de reproduceerbaarheid van de gewichtsbepaling te worden meegenomen. Deze bedraagt  $\pm 0,0035$  gram. Variaties in de massa kleiner dan deze waarde worden daarom als niet significant beschouwd.

Tabel 14: Massaveranderingen\* als gevolg van WOM-metingen.

| KB/PH nr. | Massa voor exp.<br>[gr] | Massa na exp.<br>[gr] | Massa na openen<br>[gr] | KB/PH nr. | Massa voor exp.<br>[gr] | Massa na exp.<br>[gr] | Massa na openen<br>[gr] |
|-----------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|
| 6238      | 5,0034                  | 5,0003                | ----                    | 7219      | 5,0077                  | 5,0064                | 5,0039                  |
| 6510      | 5,0055                  | 4,9976                | 4,9432                  | 7220      | 5,0028                  | 5,0013                | 4,9926                  |
| 6843      | 5,0072                  | 5,0055                | ----                    | 7221      | 5,0039                  | 5,0035                | 5,0003                  |
| 6971      | 5,0067                  | 5,0077                | 5,0071                  | 7222      | 5,0009                  | 5,0009                | 5,0014                  |
| 6996      | 5,0047                  | 5,0034                | 5,0046                  | 7223      | 5,0117                  | 5,0114                | 5,0111                  |
| 7091      | 5,0034                  | 5,0034                | 5,0042                  | 7224      | 5,0098                  | 5,0090                | 5,0027                  |
| 7103      | 5,0092                  | 5,0074                | 5,0068                  | 7225      | 5,0049                  | 5,0031                | 4,9883                  |

----- niet bepaald.

\* reproduceerbaarheid is 0,0035 gram.

Uit de zeer beperkte gewichtsafname van de referentiekruiten en de Cambodja-kruiten blijkt dat de vaatjes goed gesloten zijn gebleven gedurende het WOM-experiment. Behalve voor KBPH 6510 blijven alle gewichten binnen de weegfout. Na het perforeren van het afsluitfolie ontstaat de kolom 'massa na openen' van het vaatje. Het gewicht van de ontledingsgassen is er nu vanaf getrokken en dat is een maat voor de mate van ontleding van het kruit gedurende het experiment. Van de referentiekruiten geeft kruit KBPH 6510 een vrij grote gewichtsafname te zien van 0,0623 gram (ongeveer 1,25%). Deze gewichtsafname is gepaard gegaan met een continue, vrij hoge warmteproductie van ongeveer 225 mW/kg. Ook is de primaire stabilisator DPA bijna geheel verdwenen. Al deze indicaties geven aan dat het kruit vrij sterk verouderd is, hoewel de achteruitgang nog steeds acceptabel is.

Het 'identieke' Cambodja-kruit (hoewel over het identiek zijn enige twijfel bestaat) geeft een beter beeld. Na het ontsnappen van de gasvormige ontledingsproducten is massa-afname slechts ongeveer 0,0087 gram (of 0,17%). Voegen we daaraan toe dat het DPA-stabilisatorgehalte duidelijk hoger is en de warmteontwikkeling wat lager, dan kan de conclusie getrokken worden dat het Cambodja-kruit minder verouderd is dan het referentiekruit.

Opgemerkt dient te worden dat er geen kruitmonsters uit de patronen zijn getrokken voordat deze naar Cambodja werden getransporteerd. Hierdoor is niet te concluderen dat de kruitveroudering onder Cambodjaanse opslag-omstandigheden (wat die ook geweest zijn) minder snel gaat dan onder Nederlandse omstandigheden. Immers, de militaire opslag vóór transport naar Cambodja kan dusdanig goed zijn geweest dat het kruit in 'betere' conditie vertrok dan het referentiekruit op dat moment was. De relatieve korte verblijfsperiode onder de, naar verwachting zwaardere, Cambodja-omstandigheden kan de voorsprong van dat 'betere' kruit niet geheel tenietgedaan hebben, waardoor de mogelijk zwaardere omstandigheden niet tot uiting komen in dit onderzoek. Het is bij toekomstig onderzoek aan te

bevelen kruitmonsters te trekken uit de munitieartikelen voordat zij getransporteerd worden.

Aan kruit KBPH 6510 zal in de standaard KL-surveillance extra aandacht worden gegeven.

De massa-afname van de Cambodja-kruiten KBPH 7224 en KBPH 7225 is ook groter dan de weegfout. De laatste heeft daarvan de grootste relatieve massa-afname van 0,3%. Deze massa-afname is echter gering.

Het watergehalte van een kruit wordt bepaald door het adsorptievermogen voor water. Dit vermogen is afhankelijk van de samenstelling, maar is meestal rond de 1%. Op KBPH 7091 na bevatten alle referentiekruiten meer water dan de Cambodja-kruiten welke dus in een betere conditie verkeren.

Of het kruit droger uit Cambodja is teruggekomen dan het referentiekruit is niet met zekerheid te zeggen, aangezien het ongeveer twee jaar heeft geduurd voordat het kruit bij TNO-PML werd afgeleverd. In die tijd kan water gedesorbeerd of geadsorbeerd zijn. Wat wel geconcludeerd kan worden is dat het TNO-PML magazijn een vrij hoge relatieve vochtigheid heeft. Gevoegd bij het feit dat de temperatuur gedurende zomermaanden sterk kan oplopen, leidt tot de plausibele verklaring dat kruit in het TNO-PML magazijn vrij veel vocht moet bevatten, hetgeen ook door tabel 5 ondersteund wordt. Dit verhoogde vochtgehalte kan leiden tot een versnelde veroudering, hetgeen in diverse studies is geconstateerd<sup>2,3,4</sup>.

De warmteontwikkeling van alle kruiten is gematigd. Voor de SB-kruiten ligt die lager dan voor de DB-base kruiten maar dat is normaal. Op KBPH 6510 en KBPH 7220 na is de vorm van de warmteontwikkelingscurve van het referentiekruit gelijk aan die van het Cambodja-kruit. De soms geconstateerde verhoogde warmteproductie van het referentiekruit is daarom niet een gevolg van versneld verouderingsproces maar van nevenreacties die optreden en die warmte genereren of warmte opnemen. Welke reacties dit precies zijn valt niet te zeggen. Van zuurstof is bijvoorbeeld bekend<sup>4</sup> dat het ontledingsproducten verder kan oxideren. Deze oxidatie levert warmte maar heeft verder weinig te maken met het verouderingsproces.

---

2 Klerk, W.P.C. de,  
'Influence of the relative humidity on the heat generation of propellants measured by the isothermal storage test (IST)', TNO-rapport PML 1995-C45, onderzoek ten behoeve van Munters Nederland B.V., juni 1995.

3 Klerk, W.P.C. de,  
'Effect of the humidity on the safe life time of propellants measured by the Methyl Violet test; TNO-rapport PML 1995-C79, onderzoek ten behoeve van Munters Nederland B.V., oktober 1995.

4 Mey, P. van de; Ede, C.G.H. van en Heemskerk, A.H.,  
'Onderzoek naar de thermische stabiliteit van rookzwak buskruit',  
TNO-rapport PML 1989-41, juni 1989.

Uit de maximale warmteproductie wordt de veilige diameter berekend en daaruit wordt een advies gegeven omtrent de veilige opslagduur. De volgende tabel wordt daarbij al jaren door TNO-PML bij de standaardkruitsurveillance gehanteerd.

Tabel 15: *Veilige opslagduur bij gegeven veilige diameter.*

| Veilige diameter | Opslagtijd |
|------------------|------------|
| $D > 40$ cm      | 8 jaar     |
| $30 < D < 40$ cm | 4 jaar     |
| $20 < D < 30$ cm | 2 jaar     |
| $D < 20$ cm      | 1 jaar     |

Opgemerkt dient te worden dat hierbij nooit onderscheid is gemaakt tussen een SB, DB, of TB-kruit, hoewel daar wel redenen voor zijn. Voor de veiligheid is uiteraard alleen de warmtehuishouding van belang en het berekenen van de veilige diameter is daarvoor dezelfde voor alle genoemde kruiten. Echter, het daaraan koppelen van de veilige opslagduur is hierdoor voor SB-kruit systematisch langer dan voor een DB-kruit aangezien een SB-kruit, vanwege de samenstelling, minder warmte produceert.

De veilige diameter van de Cambodja-kruiten KBPH 7219 en KBPH 7223 (en de overeenkomstige referentiekruiten KBPH 6238 en KBPH 6996) zijn groter dan 40 cm en hebben op grond van tabel 15 een veilige opslagduur van tenminste 8 jaar. Het betreft hier de twee SB-kruiten en het is niet zo verwonderlijk dat deze een grote veilige diameter hebben.

De overige Cambodja-kruiten hebben allen een veilige diameter tussen 30 cm en 40 cm en kunnen dus nog veilig worden opgeslagen voor tenminste 4 jaar bij maximaal 30 °C. Dit geldt niet voor alle referentiekruiten. Twee referentiekruiten hebben een veilige diameter die ligt tussen de 20 cm en 30 cm en kunnen daardoor nog voor tenminste twee jaar veilig opgeslagen worden bij maximaal 30 °C.

Deze veilige opslagperioden zijn richtgetallen. In de berekening zit een aantal veiligheidsmarges waardoor de nog resterende veilige opslagperiode een stuk langer kan zijn.

Indien de krijgsmacht nog grote aantallen munitieartikelen voert dat dit kruit bevat, kan het interessant zijn een nauwkeuriger resterende veilige opslaglevensduur van de kruiten te bepalen.

De (afname van) het stabilisatorgehalte geeft een indicatie voor die resterende 'veilige opslag'-levensduur. Immers, is het stabilisatorgehalte nihil geworden dan zal de resterende 'veilige opslag'-levensduur nog zeer beperkt zijn. 'Voldoende' stabilisator geeft aan dat we nog wat meer tijd hebben, maar absolute getallen kunnen voor wat betreft de duur van die opslag niet direct aan het stabilisatorgehalte worden toegekend.

In alle gevallen is nog voldoende stabilisator aanwezig voor de genoemde veilige opslagperiode. Ook hier is de veiligheidsmarge van toepassing, aangezien gerea-

geerde stabilisatoren derivaten geven die eveneens een stabiliserende werking hebben en soms zelfs een betere dan de oorspronkelijke stabilisator. Die hogere derivaten zijn in dit onderzoek niet bepaald.

Nemen we de afname van voornamelijk het DPA-stabilisatorgehalte vanaf de productiedatum tot heden in aanmerking, dan blijkt in alle kruiden de primaire stabilisator DPA weliswaar afgenomen te zijn tot ruwweg de helft van de oorspronkelijke waarde, maar nog steeds aanwezig te zijn (hoewel in KBPH 6510 nog in geringe mate). Alle opvolgende derivaten (en dat zijn er veel<sup>5</sup>) zullen het kruid nog voldoende stabiliseren. De verwachting is daarom dat alle onderzochte kruiden voldoende thermisch stabiel zijn voor tenminste, en zeer waarschijnlijk veel langer, de genoemde perioden.

Samenvattend zijn alle bepaalde parameters weergegeven in tabel 16. Hierin zijn opgenomen de waarden voor het watergehalte, de calorische waarde, de maximale warmteproductie, de veilige diameter en het stabilisatorgehalte.

Tabel 16: Totaal overzicht van de testresultaten voor Cambodja kruid.

| KB/PH-nr. | A    | B    | C   | D    | E    | F    |
|-----------|------|------|-----|------|------|------|
| 6238      | 1,00 | 3849 | 66  | 0,60 | 0,41 | 0,98 |
| 7219      | 0,91 | 3861 | 75  | 0,56 | 0,46 | 1,20 |
| 6510      | 1,35 | 3725 | 240 | 0,23 | 0,06 | 3,90 |
| 7220      | 1,22 | 3743 | 173 | 0,30 | 0,42 | 3,82 |
| 6843      | 1,51 | 3692 | 207 | 0,29 | 0,70 | 0,52 |
| 7221      | 1,28 | 3698 | 162 | 0,34 | 0,73 | 0,54 |
| 6971      | 0,61 | 3841 | 145 | 0,36 | 0,38 | ---  |
| 7222      | 0,58 | 3840 | 149 | 0,35 | 0,35 | ---  |
| 6996      | 1,18 | 4278 | 39  | 0,96 | 0,76 | ---  |
| 7223      | 1,15 | 4283 | 53  | 0,80 | 0,81 | ---  |
| 7091      | 0,51 | 3861 | 142 | 0,38 | 0,36 | ---  |
| 7224      | 0,57 | 3845 | 125 | 0,41 | 0,36 | ---  |
| 7103      | 0,83 | 3874 | 185 | 0,32 | 0,68 | ---  |
| 7225      | 0,81 | 3896 | 181 | 0,33 | 0,59 | ---  |

A: watergehalte [gew-%].

B: maximale warmteproductie [mW/kg].

C: diphenylamine [gew-%].

D: calorische waarde [kJ/kg].

E: veilige diameter [m].

F: ethyl-/methylcentraliet [gew-%].

<sup>5</sup> Wallace, I.G. en Westlake, S.,

'The use of a chemiluminescence NO<sub>x</sub> analyser to study the reactions of propellant stabilisers and their derivatives', from 'Chemical problems connected with the stability of explosives', Smygeham, 9 - 13 juni, 1985.

De conclusie van het onderzoek is dat er nauwelijks verschil is met het TNO-PML referentiekruit en dat de omgevingsinvloeden in Cambodja beperkt zijn geweest.

- Het watergehalte is van het referentiekruit iets hoger (max. 0,23 gew%) dan van de Cambodja-kruiten, op KB/PH 7091 na. De Cambodja-kruiten hebben een vochtgehalte dat overeenkomt met de waarden die op de Propellant Data Sheets voorkomen (uitzondering daarop is KB/PH6971).
- De warmteproductie van de Cambodja-kruiten en de referentiekruiten waren nagenoeg hetzelfde, op die van KB/PH 6238/7219 na.
- De massa-afname tijdens de 85 °C proef is voor de meeste kruiten niet waarneembaar behalve voor KB/PH 6510 en de corresponderende KB/PH 7220. Het Cambodja-kruit KB/PH 7225 geeft wel een waarneembare massa-afname te zien, in tegenstelling tot het corresponderende referentiekruit KB/PH 7103.
- De verschillen in de stabilisatorgehalten tussen het Cambodja kruit en het referentiekruit zijn zeer beperkt. Het enige kruit dat een wat groter verschil vertoont tussen beide kruiten is KB/PH 6238 en het corresponderende KB/PH 7219. Verrassenderwijs heeft het Cambodja-kruit een hoger gehalte!



## 6 Conclusies

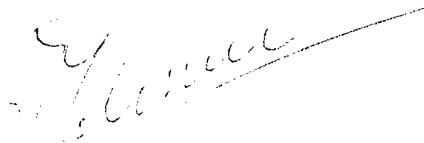
De verschillen tussen de meetresultaten voor de Cambodja-kruiten en de referentiekruiten zijn zeer beperkt. Ook als we de beperkte 'Cambodja-tijd' meewegen en de jongere kruiten bekijken (waarvoor de Cambodja-tijd zwaarder weegt), blijkt er nauwelijks verschil met de referentiekruiten te kunnen worden waargenomen.

Op grond van bovenstaande kan aangenomen worden dat de opslagomstandigheden in Cambodja (ingegraven en/of goed afgesloten van de buitenwereld) weinig anders waren dan die in het TNO-PML kruitmagazijn en daardoor geen meetbare invloed hebben gehad op de veroudering van het kruit.

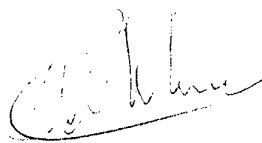
Sommige kruiten zullen onder de standaard KL-surveillance extra aandacht krijgen.

Voor een aantal kruiten verdient het aanbeveling na te gaan in welke hoeveelheid deze nog in de munitievoorraad voorkomen. Indien kosteneffectief, zou de resterende levensduur van die kruiten nauwkeuriger bepaald dienen te worden.

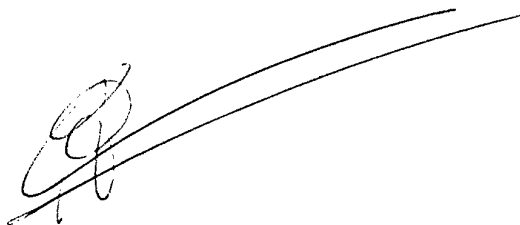
## 7 Ondertekening



Dr. B.J. van der Meer  
Projectleider/Auteur

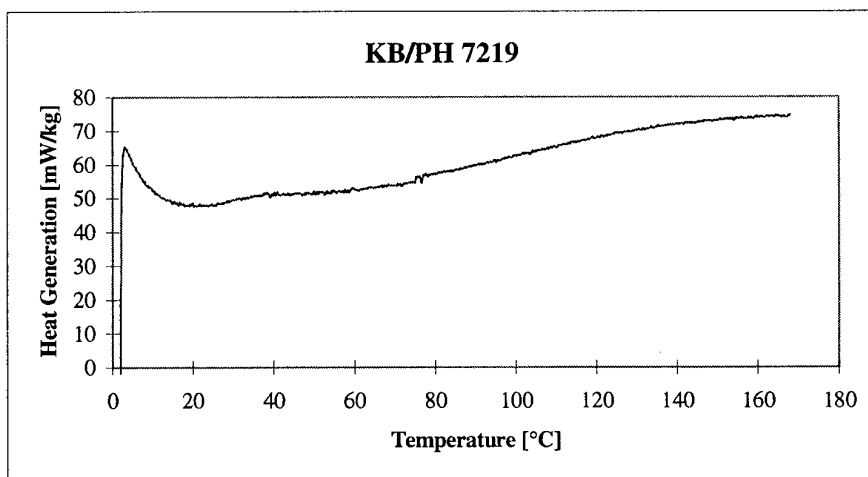
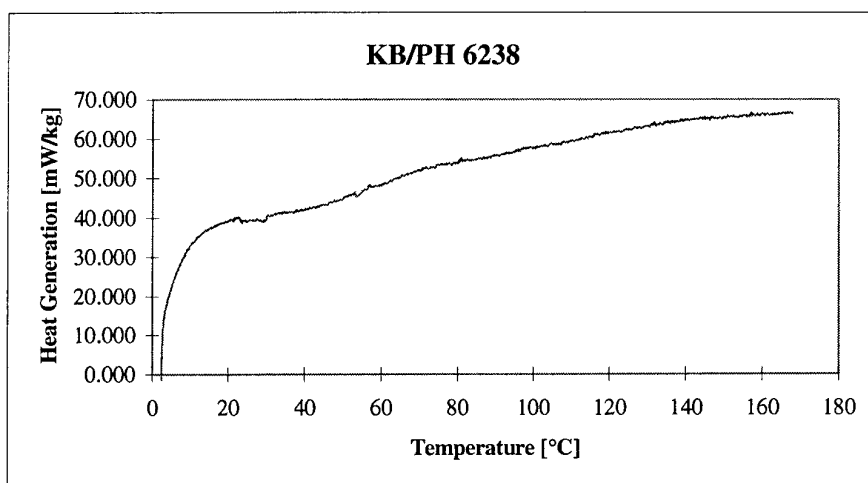


Ing. W.P.C. de Klerk  
Auteur

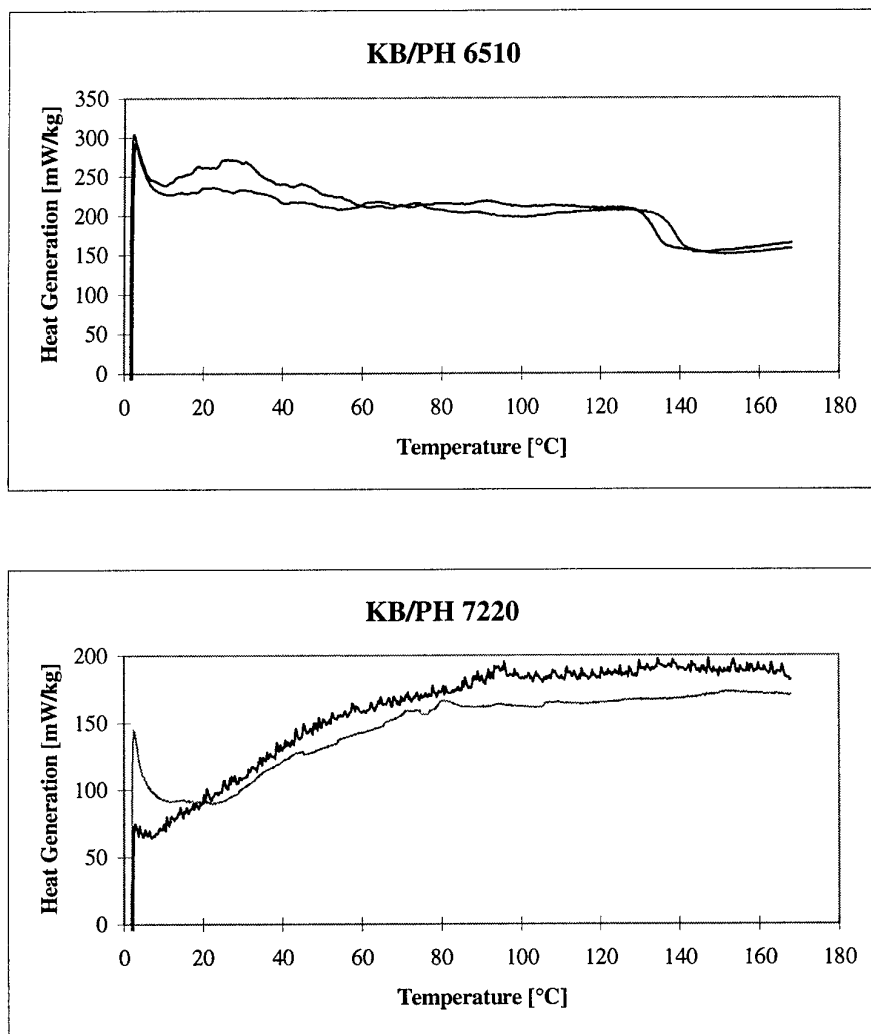


Dr. A.C. van der Steen  
Groepshoofd

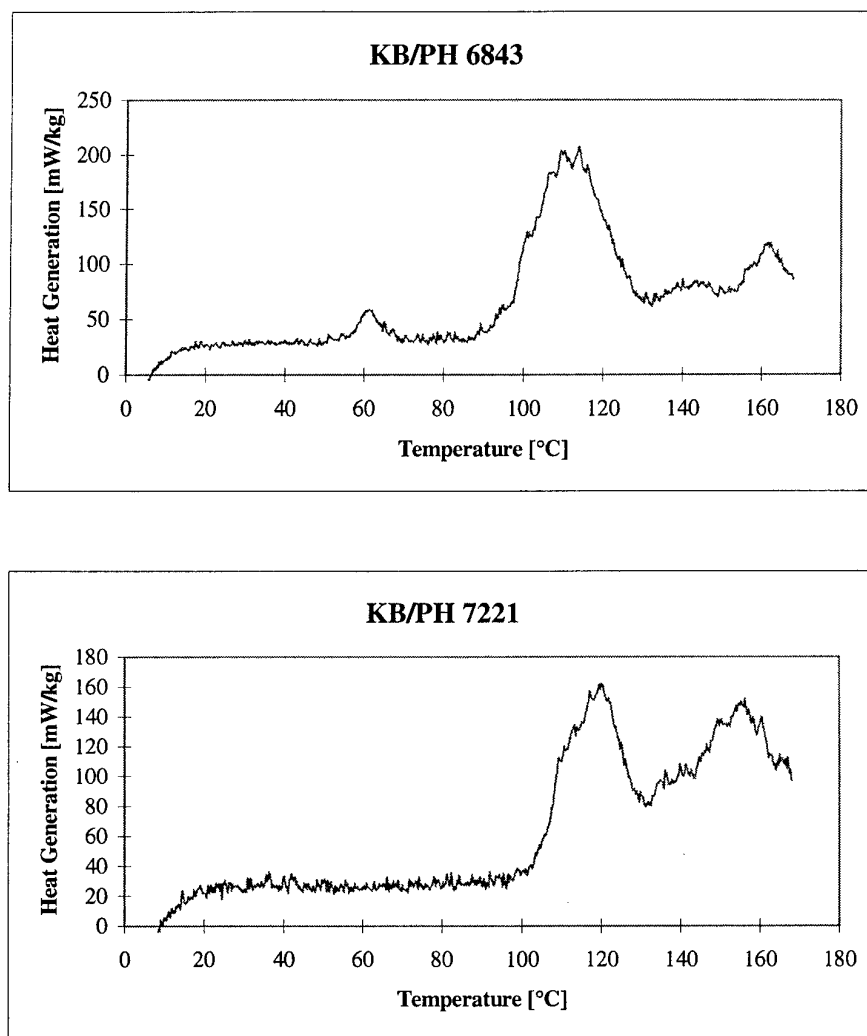
---

**Bijlage A      Figuren**

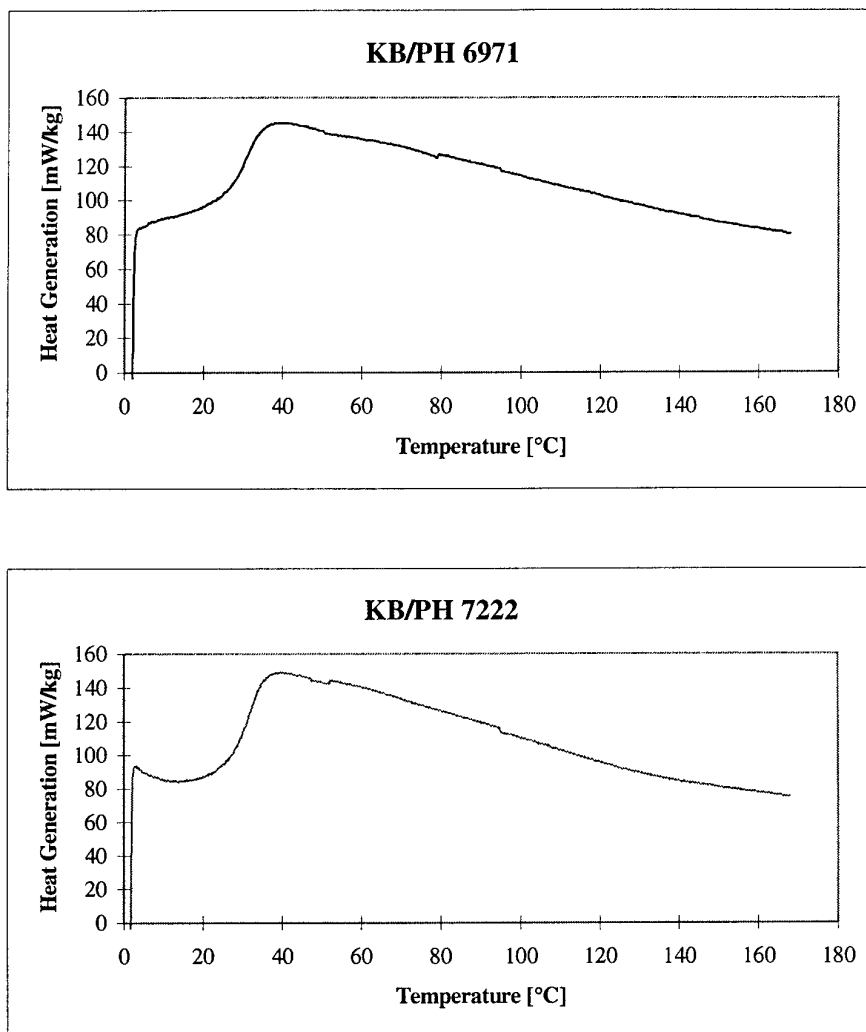
*Figuur A.1: Warmteontwikkelingscurve van KB/PH 6238 en KB/PH 7219.*



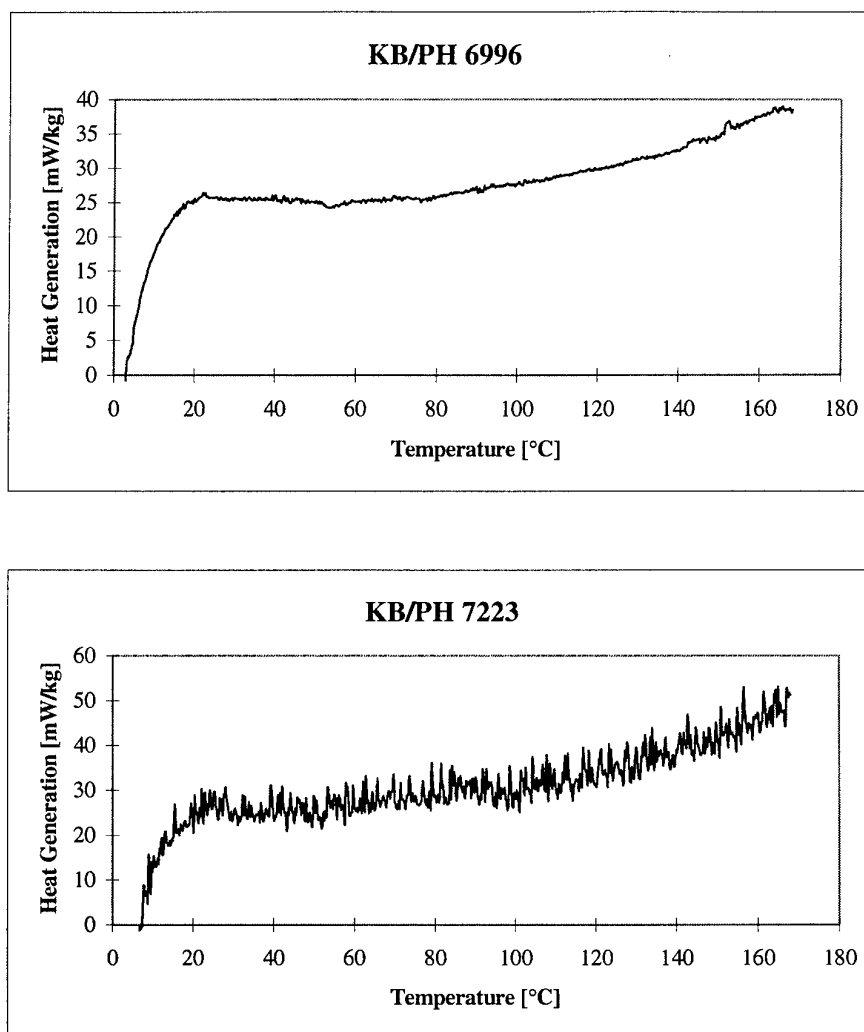
*Figuur A.2: Warmteontwikkelingscurve van KB/PH 6510 en KB/PH 7220.*



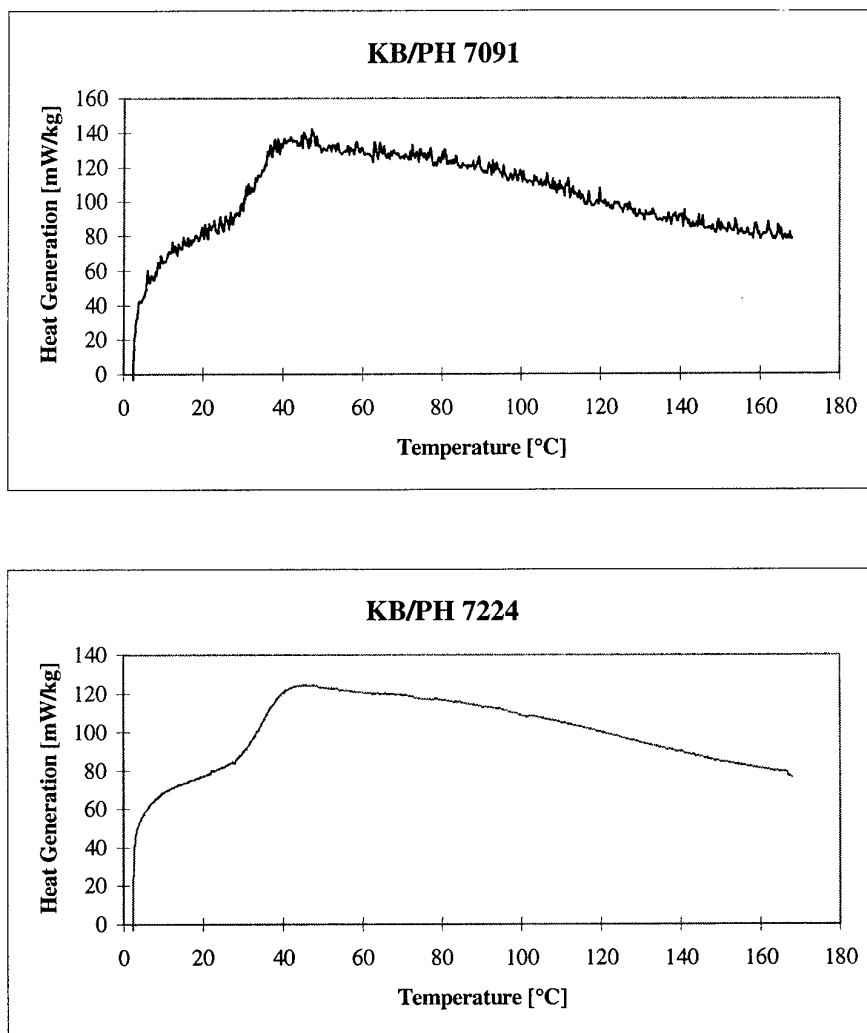
Figuur A.3: Warmteontwikkelingscurve KB/PH 6843 en KB/PH 7221.



Figuur A.4: Warmteontwikkelingscurve van KB/PH 6970 en KB/PH 7222.

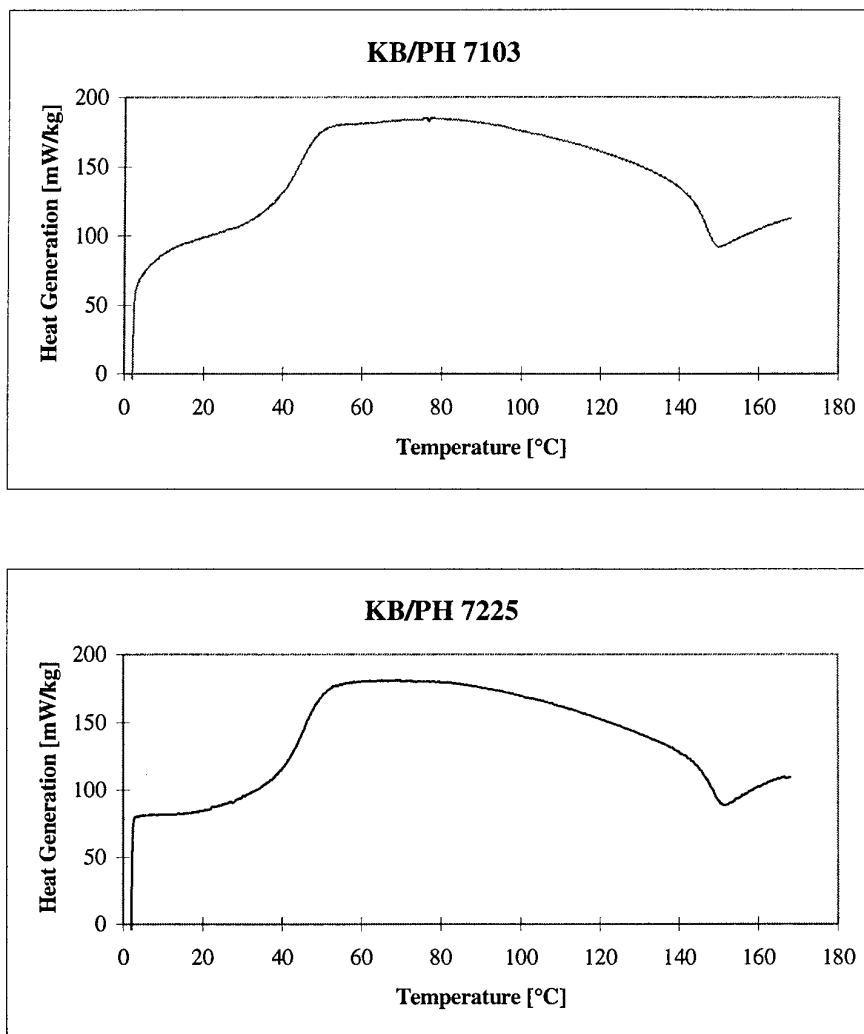


*Figuur A.5: Warmteontwikkelingscurve van KB/PH 6996 en KB/PH 7223.*



Figuur A.6: IBP-onderzoek aan KB/PH 7091 en KB/PH 7224.





Figuur A.7: Warmteontwikkelingscurve van KB/PH 7103 en KB/PH 7225.

# REPORT DOCUMENTATION PAGE

## (MOD-NL)

|   |   |   |
|---|---|---|
| 1. DEFENCE REPORT NO. (MOD-NL)<br>TD97-0454   | 2. RECIPIENT'S ACCESSION NO.                                | 3. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NO.<br>PML 1997-A95                                     |
| 4. PROJECT/TASK/WORK UNIT NO.<br>221496089  | 5. CONTRACT NO.<br>A96KL446                                 | 6. REPORT DATE<br>February 1998   |
| 7. NUMBER OF PAGES<br>33 (incl. 1 annex,<br>excl. RDP & distribution list)  | 8. NUMBER OF REFERENCES<br>5                                | 9. TYPE OF REPORT AND DATES COVERED<br>Final  |
| 10. TITLE AND SUBTITLE<br>Thermal stability of gun propellants from munition articles that returned from Cambodia<br>(Stabiliteitsonderzoek aan kruiten uit teruggekeerde munitieartikelen uit Cambodja)  |   |   |
| 11. AUTHOR(S)<br>Dr. B.J. van der Meer and W.P.C. de Klerk  |   |   |
| 12. PERFORMING ORGANIZATION NAME(S) AND ADDRESS(ES)<br>TNO Prins Maurits Laboratory, P.O. Box 45, 2280 AA Rijswijk, The Netherlands<br>Lange Kleiweg 137, Rijswijk, The Netherlands   |   |   |
| 13. SPONSORING AGENCY NAME(S) AND ADDRESS(ES)<br>DMKL/SMV/Bureau Kwaliteitsbewaking<br>P.O. Box 90822, 2509 LV The Hague, The Netherlands   |   |   |
| 14. SUPPLEMENTARY NOTES<br>The classification designation Ongerubriceerd is equivalent to Unclassified.   |   |   |
| 15. ABSTRACT (MAXIMUM 200 WORDS (1044 BYTE))<br>A number of gun propellants drawn from munition articles that returned from Cambodia, were investigated on their extent of ageing and compared with the identical propellants stored all the time in the TNO Prins Maurits Laboratory (TNO-PML) propellant magasins.<br>The properties that were investigated were the stabiliser content, the moisture content, the calorific value and the heat production at 85 °C, being standard gun propellant surveillance tests.<br>The differences in ageing between both collections of gun propellants are extremely small, indicating that the storage conditions of the propellants in Cambodia did not differ much from the conditions in the TNO-PML storage magasins. |   |   |
| 16. DESCRIPTORS<br>Thermal stability<br>Gun propellants<br>Ammunition<br>Ageing<br>Stabilizers  |   | DESCRIPTORS<br>Moisture<br>Calorific value<br>Heat production<br>Isotherm<br>Storage test |
| 17a. SECURITY CLASSIFICATION<br>(OF REPORT)<br>Ongerubriceerd   | 17b. SECURITY CLASSIFICATION<br>(OF PAGE)<br>Ongerubriceerd | 17c. SECURITY CLASSIFICATION<br>(OF ABSTRACT)<br>Ongerubriceerd                           |
| 18. DISTRIBUTION AVAILABILITY STATEMENT<br>Unlimited Distribution   |   | 17d. SECURITY CLASSIFICATION<br>(OF TITLES)<br>Ongerubriceerd                             |

### Distributielijst\*

- 1 DWOO
- 2 HWO-KL
- 3\* HWO-KLu
- 4\* HWO-KM
- 5\* HWO-CO
- 6 DMKL/SMV/Bureau Kwaliteitsbewaking  
Maj. J. Evertse
- 7 DMKLu/MWFAW/MO  
Maj. J. Paap
- 8 DM&P TNO-DO
- 9\* DM&P TNO-DO, accountcoördinator KL
- 10\* TNO-FEL, Bibliotheek
- 11\* TNO-TM, Directie  
Dr. ir. A. van Meeteren
- 12/14 Bibliotheek KMA
- 15\* Lid Instituuts Advies Raad PML  
Prof. B. Scarlett, M.Sc.
- 16\* Lid Instituuts Advies Raad PML  
Prof. ir. K.F. Wakker
- 17\* Lid Instituuts Advies Raad PML  
BGen. Prof. J.M.J. Bosch
- 18\* Lid Instituuts Advies Raad PML  
Ir. A.H.P.M. Schaeken
- 19 TNO-PML, Directie; daarna reserve
- 20 TNO-PML, Hoofd Divisie Munitietechnologie en Explosieveiligheid  
Ir. P.A.O.G. Korting
- 21/23 TNO-PML, Divisie Munitietechnologie en Explosieveiligheid,  
Groep Eigenschappen Energetische Materialen  
Dr. A.C. van der Steen, Dr. B.J. van der Meer en Ing. W.P.C. de Klerk
- 24 TNO-PML, Documentatie
- 25 TNO-PML, Archief

---

\* De met een asterisk (\*) gemerkte instanties/personen ontvangen uitsluitend de titelpagina, het managementuittreksel, de documentatiepagina en de distributielijst van het rapport.